

УДК 620.168(045)

¹В.О. Краля, к.т.н., проф.²О.М. Джоган, пров. конструктор³О.П. Костенко, асп.

МОДИФІКАЦІЯ ЗВ'ЯЗУЮЧОГО ЕДТ-69Н ДЛЯ ПОКРАЩЕННЯ МЕХАНІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛАСТИКІВ

^{1,3}Національний авіаційний університет²ТОВ «Аеромеханіка»¹E-mail: kralya.wit@rambler.ru

Розглянуто зв'язуюче ЕДТ-69Н, що було створене відповідно до вимог норм НЛГС-3, в тому числі з урахуванням вимог самозагасання. Показано, що введення для самозагасання в склад зв'язуючого смоли УП-631 призвело до збільшення вартості та зниження фізико-механічних характеристик. Згідно з сучасними нормами АП-25 зв'язуюче ЕДТ-69Н не забезпечує відповідності щодо параметрів горючості, димоутворення та токсичності продуктів згоряння. Розроблено модифікації зв'язуючого ЕДТ-69Н з високими технологічними та механічними показниками та нижчою собівартістю.

Ключові слова: армовані пластики, зв'язуюче, полімерні композиційні матеріали.

Вступ

У полімерних композиційних матеріалах (ПКМ) важливим елементом є матриця (зв'язуюче), яка:

- забезпечує монолітність композиту;
- фіксує форму виробу і взаємне розташування армуючих волокон;
- розповсюджує діючі навантаження по об'єму матеріалу;
- забезпечує рівномірне навантаження на волокна і його перерозподіл після руйнування частини волокон.

Успіх використання ПКМ переважно забезпечується хімічною, механічною і фізичною стабільністю системи волокно – зв'язуюче.

Зв'язуючими для волокнистих ПКМ слугують різні термореактивні (отверджувані) і термопластичні полімери.

Природа матриць визначає:

- рівень робочих температур композита;
- характер зміни його властивостей в умовах температурного та атмосферного впливу;
- технологічні прийоми та режими отримання і переробки матеріалів у виробі.

До полімерного зв'язуючого ставляться вимоги високих механічних характеристик та спеціальні вимоги.

Механічні властивості матриці переважно визначають рівень характеристик міцності ПКМ під час зрушення, стиснення, рівномірного відриву, навантаження ПКМ в напрямках, які відрізняються від напрямку орієнтації армуючих волокон і т.д. [1].

Епоксидні полімери володіють таким комплексом властивостей (адгезійних, механічних, електричних та ін.), який у багатьох випадках робить їх незамінними як основу:

- клеїв;
- лакофарбових виробів;
- компаундів;
- армованих пластиків.

Епоксидні смоли зайняли важливе місце поміж промислових полімерних матеріалів не тільки за обсягом виробництва, скільки за їх роллю. У ряді випадків епоксидні смоли використовують для створення найбільш відповідальних виробів.

Промислове виготовлення, застосування і розробка нових епоксидних полімерів розвивається швидкими темпами.

Армовані пластики, які являють собою поєднання неперервної полімерної матриці (з порівняно малими значеннями модуля пружності і міцності) з міцними високомолекулярними волокнами, відіграють значну роль у багатьох галузях техніки.

Найбільш міцні скло-, боро- та вуглепластики отримують на епоксидних зв'язуючих, що зумовлено особливими властивостями епоксидних полімерів, які роблять їх придатними як матриці для композиційних матеріалів.

Питома міцність і питома жорсткість багатьох епоксидних композитів у декілька разів перевищують відповідні показники кращих сортів сталі і титану, що дозволяє ефективно використовувати їх в тих галузях техніки, в яких важливе значення має маса конструкції:

- авіаційній;
- ракетній;
- космічній;
- транспортній.

Порівняно з іншими полімерами, які використовуються для виготовлення армованих пластиків, епоксидні смоли володіють рядом переваг, які роблять їх незамінними зв'язуючими для високоміцних композитів [2]:

- низька лінійна усадка (менше 2%);
- відсутність низькомолекулярних продуктів отвердження;
- висока адгезія, яка перевищує адгезію більшості інших смол;
- можливість отримання епоксидних смол у різному фізичному стані – від твердих до низьков'язких, що дозволяє використовувати різноманітні технологічні прийоми;
- високі механічні показники, що перевищують показники інших сітчастих полімерів;
- високі електричні характеристики в широкому температурному інтервалі;
- можливість отримання монолітних виробів і конструкцій;
- водо- і хімічна стійкість.

Висока адгезія пов'язана з порівняно високою полярністю і здатністю епоксидних груп до хімічної взаємодії з поверхнею багатьох матеріалів. До недоліків епоксидних зв'язуючих можна віднести їх високу вартість і токсичність.

Постановка завдання

Для виготовлення авіаційних конструкцій допускаються матеріали, паспортизовані авіаційною владою.

Зв'язуюче ЕДТ-69Н є одним із паспортизованих зв'язуючих у країнах пострадянського простору і являє собою спирто-ацетоновий розчин епоксидної композиції.

Зв'язуюче ЕДТ-69Н було створено у 80-ті рр. і призначене для просочення вуглецевих, скляних та органічних армуючих наповнювачів та отримання композиційних матеріалів на їх основі для виготовлення середньо- і слобовантажених конструкцій.

До складу розчину зв'язуючого ЕДТ-69Н (ТУ 1-595-12-584-000) та експериментальних розчинів зв'язуючого входить:

- епокситрифенольна смола ЕТФ;
- галагеновмісна епоксидна смола УП-631У;
- епоксидна модифікована смола КДА;
- отверджувач 9 або 4,4'-Біс (N,N-диметилуреїдо) дифенілметан $C_{19}H_{24}N_4O_2$;
- спирт КДА;
- ацетон.

Епокситрифенольна смола ЕТФ (ТУ 2225-316-09201108-94) – продукт конденсації епіхлоргідрину з трифенолом в присутності луку, призначена для використання в складі зв'язуючих для армованих пластиків, просочувальних та заливних компаундів, клеїв в електротехнічній промисловості, авіаційному будівництві.

Галагеновмісна епоксидна смола УП-631У (ТУ 2225-652-11131395-2008) – продукт конденсації епіхлоргідрину з тетрабромдифенилолпропаном з наступним дегідрохлоруванням їдким натрієм, призначена для використання в тверджених композиціях зі зниженою горючістю [3].

Епоксидна модифікована смола КДА (ТУ 62225-032-0020-97) – продукт модифікації епоксидіанової смоли ЕД-20 (ГОСТ 16587-84) аліфатичною смолою ДЕГ-1 (ТУ 6-05-1645-73).

Аліфатична смола ДЕГ-1 – продукт конденсації епіхлоргідрину з диетиленгліколем.

Смола КДА призначена для використання як зв'язуюче або в складі зв'язуючих для склопластиків, клеїв і електроізоляційних заливних композицій.

Отверджувач 9 або 4,4'-Біс (N,N-димети-луреїдо) дифенілметан $C_{19}H_{24}N_4O_2$ (ТУ 6-22-159-83) – продукт, отриманий взаємодією 4,4'-диізоціанодифенілметану з диметиламіном у середовищі толуолу, вико ристовується як високо-температурний твердник епоксидіанових смол [4].

Спирт КДА і ацетон (ГОСТ 2768-84) вводяться у зв'язуюче як пасивні розчинники та використовуються для надання зв'язуючому необхідної в'язкості.

При виборі розчинника враховують параметри розчинності γ компонентів розчину.

Розчин утворюється лише в тому випадку, якщо величини γ розчинника і полімеру близькі [5].

Зв'язуюче ЕДТ-69Н створено щодо вимог норм НЛГС-3 для матеріалів з урахуванням вимог самозагасання конструкцій.

Самозагасання досяглося введенням у склад зв'язуючого смоли УП-631У, яка містить бром, і призвело до деяких технологічних проблем:

- випадання осаду під час зберігання зв'язуючого;
- кристалізації УП-631У під час зберігання препрегу за низьких температур),
- збільшення вартості;
- зниження фізико-механічних характеристик;
- підвищення коефіцієнта діелектричної проникності;
- неможливості застосування для радіо-прозорих обтікачів.

Згідно з сучасними нормами АП-25 зв'язуюче ЕДТ-69Н не забезпечує відповідності щодо параметрів горючості, димоутворення і токсичності продуктів згорання.

Вирішення завдання

У зв'язку з описаними проблемами з'явилася нагальна потреба модифікації зв'язуючого для підвищення фізико-механічних і технологічних характеристик незважаючи на невідповідність вимогам горючості. Автори розробили декілька модифікацій зв'язуючого ЕДТ-69Н, вивівши зі складу зв'язуючого смоли УП-631У і спирт КДА та змінивши масову частку інших компонентів.

Склад чотирьох модифікованих зв'язуючих з масовою часткою кожного компонента, що входить до його складу, а також приведений склад зв'язуючого ЕДТ-69Н наведено в табл. 1.

Експериментальні зразки склопластику з модифікованих зв'язуючих виготовлено методом контактного формування з восьми шарів склотканини Т-10-14 (ГОСТ 19170-2001) восьмиремізкового сатинового плетіння, направлення основи тканини – 0°.

Після просочування зразки піддавалися вакуумно-автоклавній термообробці за традиційним режимом для розчину зв'язуючого ЕДТ-69Н:

- створено вакуум 0,085 МПа;
- піднято температуру до $(85 \pm 5)^\circ \text{C}$ зі швидкістю $1-2^\circ \text{C/хв}$;
- витримано 30–40 хв;
- створено надлишковий тиск 0,3 МПа;
- піднято температуру до $(125 \pm 5)^\circ \text{C}$ зі швидкістю $1-2^\circ \text{C/хв}$;
- витримано 3 год;
- знято надлишковий тиск;
- охолоджено під вакуумом до 40°C .

Зразки випробовували:

- на розтягнення (ГОСТ 11262-80);
- на стиснення (ГОСТ 4651-82);
- на вигин (ГОСТ 4648-71);
- на ударну в'язкість по Шарпі (ГОСТ 4647-80);
- на температуру склування;
- на фізико-хімічний аналіз (вміст зв'язуючого, пористість, ступінь полімеризації).

Механічні характеристики склопластику з десяти шарів склотканини на зв'язуючому ЕДТ-69Н та експериментальних зразків з восьми шарів склотканини, просочених розчинами експериментального зв'язуючого, фізико-хімічний аналіз, температура склування наведено в табл. 2, 3, 4.

Ступінь твердження склопластику характеризує повноту та закінченість процесу твердження. Найбільш достовірним способом визначення ступеня твердження є вимірювання маси неотвердженого зв'язуючого, яке розчинилося в розчиннику при екстрагуванні в апараті Сокслета.

Оптимізація вмісту армуючого наповнювача в ПКМ дозволяє максимально реалізувати його механічні характеристики.

Таблиця 1

Склад експериментального зв'язуючого і зв'язуючого ЕДТ-69Н

Номер зразка розчину зв'язуючого	Смола ЕД-20	Смола ЕТФ	Смола УП-631У	Смола КДА	Отверджувач 9	Спирт КДА	Ацетон
1	–	–	–	100	6	–	70
2	–	30	–	70	6	–	80
3	–	50	–	50	6	–	90
4	–	70	–	30	6	–	100
5	100	–	–	–	6	–	70
6	70	30	–	–	6	–	80
7	50	50	–	–	6	–	90
8	30	70	–	–	6	–	100
9	–	100	–	–	6	–	110
60% розчин зв'язуючого ЕДТ-69Н	–	19	19	19	3,1	24	16

Таблиця 2

Механічні характеристики експериментального пластику і пластику на зв'язуючому ЕДТ-69Н

Номер зразка розчину зв'язуючого	Межа міцності на розтягнення, Н/мм ²	Модуль пружності при розтяганні, Н/мм ²	Межа міцності на стиснення, Н/мм ²	Межа міцності на вигин, Н/мм ²	Питома ударна в'язкість при вигині, Н/см ²
1	639	33180	486,5	711	1348
2	611	31330	480	782	1296
3	643	31300	449	693	1440
4	666	29170	559	914	1790
5	712	30920	497	780	1267
6	653	28570	547	856	1665
7	707	29360	489	820	1739
8	664	30080	551	852	2057
9	661	30070	508	881	2039
Паспортні дані розчину зв'язуючого ЕДТ-69Н	629	29800	551	899	2130

Таблиця 3

Фізико-хімічний аналіз експериментального пластика

Номер зразка розчину зв'язуючого	Питома вага, г/см ³	Вміст зв'язуючого, % вагових	Пористість, % об'ємних	Ступінь полімеризації
1	1,896	24,7	7,1	97,4
2	1,895	25,2	6,7	98,5
3	1,901	25,6	6,1	98,3
4	1,911	27,3	4,2	99,0
5	1,921	27,6	1,9	92,3
6	1,883	31,7	0,5	96,7
7	1,923	29,5	0,2	95,6
8	1,951	28,2	0	95,0
9	1,907	31,4	1,2	98,7

Таблиця 4

Температура склування експериментального пластика

Номер зразка розчину зв'язуючого	Температура склування, °C
1	77,3
2	100,7
3	113,3
4	124,7
5	93,3
6	113,3
7	124,3
8	136,6
9	150,0

У багатьох випадках визначаючим параметром є щільність матеріалу, яка залежить, головним чином, від вмісту армуючого наповнювача. Визначити вміст армуючого наповнювача можливо методом випалювання зв'язуючого до постійної маси зразка, хімічним та термогравіметричним методами.

Найточнішим методом визначення пористості є метод термоструктурного аналізу, який проводять на шліфах, виготовлених зі зразків склопластика.

Пори є концентраторами напружень у будь-якому напруженому стані.

Численні дослідження пористості пластика показали, що пори істотно знижують міцнісні характеристики композитів.

Разом з тим пористі здатні лімітувати стабільність властивостей волокнистих композитів, відкриваючи шляхи для проникнення вологи та агресивних середовищ у такі матеріали.

Зі збільшенням об'ємного вмісту пор в матриці армованих пластиків зростає нерівномірність розподілення напружень за об'ємом виробу, який навантажується, що знижує ефективність використання механічних властивостей армуючих волокон, яка виявляється коефіцієнтами реалізації міцності, модуля пружності та інших властивостей.

Результатом є відповідне зниження конструктивних характеристик армованих пластиків.

Найбільше інтенсивне зниження показників механічних властивостей спостерігається при дослідженні зразків на зсування.

Вивчення механічних властивостей ПКМ необхідне для визначення областей його застосування. Отримані в результаті механічних випробувань дані використовуються для різних цілей:

- при розробці нових матеріалів для інженерного оцінювання (при виборі матеріалу для створення виробу);

- для технічного контролю під час виготовлення продукції;

– для конструкторських розрахунків виробів.

З першого погляду такі дослідження виглядають суцільно прикладними, однак деякі з методів дозволяють пізнати не лише важливі у практичному відношенні властивості ПКМ, але і дають можливість зробити висновки про його будову, структуру та агрегатний стан.

Отже, механічні методи дослідження можуть дати цінну додаткову інформацію про властивості ПКМ.

Для характеристики ПКМ в твердому стані слугують такі механічні параметри:

- міцність і здатність до розтягання;
- пружність;
- крихкість;
- ударна в'язкість;
- твердість.

Випробування матеріалів на одновісне розтягання є традиційно найпоширенішим типом механічних випробувань.

Під час розтягання ортотропних ПКМ у напрямку головних осей симетрії визначаються:

- модулі пружності;
- межі міцності;
- коефіцієнти Пуассона.

При розтягненні на досліджуваній зразок діє розтягуюча сила, яка більшою чи меншою мірою збільшує його довжину.

За значеннями межі міцності при розтягненні і відповідного подовження можна зробити висновок про здатність матеріалу витримувати навантаження.

В основу методу покладено розтягання зі встановленою швидкістю деформування досліджуваного зразку, при якому визначають згадані показники.

Однією з основних причин руйнування армованих ПКМ під дією навантажень, що стискають, є втрата стійкості волокнами, яка відбувається або через слабкий опір ПКМ зсувному напруженню, або через спучення шарів арматури, розташованих біля бічних поверхонь зразку [6].

При стисненні армованого пластику зв'язуюче попереджує повздовжній вигин волокон. Вплив властивостей зв'язуючого на властивості композиції при стисненні виявляється більшою мірою ніж при розтяганні.

В основу методу визначення межі міцності на вигин покладено визначення величини руйнуючої сили при вигині стандартного зразка, який вільно лежить на двох опорах, і в обчисленні максимального напруження, яке виникає в середньому перерізі зразка під дією цієї сили.

Дослідження, при яких до матеріалу прикладається миттєве велике навантаження, можуть дати інформацію про крихкість і в'язкість матеріалу, зокрема, про ударну в'язкість.

Таким методом вимірюється енергія руйнування зразка маятниковим копром. При цьому енергія руйнування відноситься до одиничної площі поперечного перерізу зразка.

Визначення ударної в'язкості й ударної в'язкості з надрізом переважно проводиться двома методами, які відрізняються лише способом кріплення зразка.

При випробуванні на ударну в'язкість при одночасному вигині по Шарпі зразок кладуть горизонтально на дві опори і вдаряють маятниковим копром по середині.

При випробуваннях по Ізоду зразок зі закріпленим нижнім кінцем розташований вертикально, а по вільному верхньому кінцю вдаряють маятниковим копром.

Найбільш важливою характеристичною температурою для полімерів є температура склування. Нижче певної температури аморфний полімер може розглядатися як тверде скло. Якщо його нагріти вище цієї температури, то окремі сегменти макромолекули набувають велику рухливість, полімер стає м'яким і, нарешті, переходить у вискоеластичний стан.

Температуру, при якій відбувається ця зміна, називають температурою склування T_c .

Температура склування залежить від:

- хімічної природи полімеру;
- стереохімічної будови його ланцюжка;
- ступеня розгалуженості макромолекули.

Для одного й того ж зразка температура склування може бути різною залежно від методу її визначення.

Температуру склування можливо визначити з урахуванням деяких фізичних характеристик полімерного зразка:

- показника переломлення;
- модуля пружності;
- діелектричної проникності;
- теплоємності;
- коефіцієнта набухання;
- питомого об'єму;
- температури зразка.

При досягненні температури склування ці величини або їх температурний хід різко змінюються [7].

Деякі результати випробування експериментальних зразків зв'язуючих нижче від результатів аналогічних випробувань для зв'язуючого ЕДТ-69Н.

Це можливо пояснити тим, що зв'язуюче ЕДТ-69Н готується в заводських умовах з використанням спеціальних реакторів-змішувачів, де компоненти змішуються протягом 2 год при температурі 60 °С.

Експериментальні зразки зв'язуючого виготовлялися авторами ручним змішуванням у лабораторних умовах без спеціального обладнання за кімнатної температури, за якої неможливо отримати повне розчинення твердника 9.

На дані механічних випробувань пластику негативно вплинув високий вміст летких у препрезі через відсутність етапу просушення.

Після аналізу отриманих даних з урахуванням негативного впливу смоли ДЕГ-1 [5], що входить у склад смоли КДА, яка вбудовується в сітку поліепоксиду і збільшує відстань між поперечними зв'язками, різко знижуючи теплостійкість, для

покращення механічних характеристик пластику замінили в наведених рецептурах модифікованих зв'язуючих смоли КДА на смоли ЕД-20.

Склад п'яти модифікованих зв'язуючих з масовою часткою кожного компонента, що входить до його складу, а також приведений склад зв'язуючого ЕДТ-69Н наведено в табл. 1, механічні характеристики склопластику з десяти шарів склотканини на зв'язуючому ЕДТ-69Н та експериментальних зразків із восьми шарів склотканини, просочених розчинами експериментального зв'язуючого – в табл. 2, фізико-хімічний аналіз – у табл. 3, температуру склування – в табл. 4.

Механічні характеристики експериментальних зразків (вісім шарів склотканини) майже відповідають паспортним даним для зв'язуючого ЕДТ-69Н (десять шарів склотканини) і свідчать про правильність вибраного напрямку дослідження.

Покращити результати можливо, виготовляючи зв'язуюче в реакторах-змішувачах за спеціальним режимом приготування.

На основі проведених експериментальних досліджень з модифікації зв'язуючого ЕДТ-69Н рекомендується використовувати розроблені модифіковані рецептури зв'язуючих при виготовленні середньо- та слабонавантажених конструкцій зі склопластика, до яких не ставляться вимоги з самозатухання.

Висновки

1. Описано механічні та спеціальні вимоги до полімерної матриці.
2. Описано властивості епоксидних матриць, їх переваги та недоліки.
3. Проведено аналіз на відповідність зв'язуючого ЕДТ-69Н нормам АП-25.
4. Проведено експерименти з модифікації та оптимізації складу зв'язуючого ЕДТ-69Н.
5. Отримано рецептури зв'язуючих, які не мають технологічних недоліків при зберіганні, мають нижчу собівартість і високі механічні показники.

Література

1. *Забашта В.Ф.* Полимерные композиционные материалы конструкционного назначения: справ. / В.Ф. Забашта, Г.А. Кривов, В.Г. Бондарь. – К.: Техніка, 1993. – 158 с.
2. *Чернин И.З.* Эпоксидные полимеры и композиции / И.З. Чернин, Ф.М. Смехов, Ю.В. Жердев. – М.: Химия, 1982. – 232 с.
3. *Эпоксидные смолы и полимерные материалы на их основе (каталог)* УкрНИИпластмасс. – Черкасы: НИИТЭХИМ, 1989. – 56 с.
4. *Химические добавки к полимерам: справ.* – 2-е изд., перераб. – М.: Химия, 1981. – 264 с.
5. *Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие* / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин и др. / под ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
6. *Композиционные материалы: справ.* / под ред. д-ра техн. наук, проф. Д.М. Карпиноса. – К.: Наукова думка, 1985. – 598 с.
7. *Браун Д.* Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров / Д. Браун, Г. Шердрон, В. Керн. – ФРГ, 1971. / пер. с нем. / под ред. д-ра хим. наук В.П. Зуброва. – М.: Химия, 1976. – 256 с.

Стаття надійшла до редакції 08.07.2011.